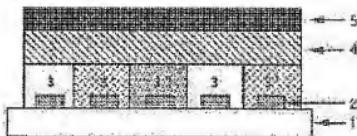
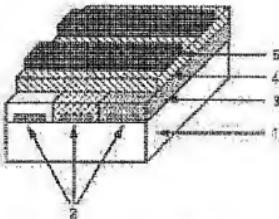


MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Patent number: JP8288064 (A)
Publication date: 1996-11-01
Inventor(s): KANAI HIROYUKI; SATO YOSHIHARU +
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP +
Classification:
 - **international:** H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/26; (IPC1-7): H05B33/10; H05B33/14
 - **european:**
Application number: JP19950092601 19950418
Priority number(s): JP19950092601 19950418

Abstract of JP 8288064 (A)

PURPOSE: To easily manufacture a multi-color organic electroluminescent element, of which light emitting efficiency is remarkably improved, by manufacturing an organic electroluminescent layer, which is interposed between a positive electrode and a negative electrode, with a lift-off method using a dry film resist. CONSTITUTION: A positive electrode 2, positive hole transporting layers 3, 3', 3'' as an organic light emitting layer, an electron transporting layer 4, and a negative electrode 5 are laminated in this order on a substrate 1 such as glass. The positive electrode 2 is made of indium oxide or the like, and performs positive hole billing in the organic light emitting layer. The positive hole transporting layer 3 is made of the aromatic diamine compound such as 1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane having a large mobility of positive hole. The electron transporting layer 4 is made of the aromatic group compound such as tetraphenylbuthadiene with high efficiency of electron filling from the negative electrode 5. The negative electrode 5 is made of metal such as beryllium having a low work function. In the case of changing color in the electron transporting layer 4, the lift-off method using the dry film resist is used for manufacturing.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-288064

(43)公開日 平成8年(1996)11月1日

(51)Int.Cl.⁶
H 05 B 33/10
33/14

識別記号 執内整理番号

F 1
H 05 B 33/10
33/14

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平7-92601
(22)出願日 平成7年(1995)4月18日

審査請求 未請求 請求項の数1 ○1 (全8頁)

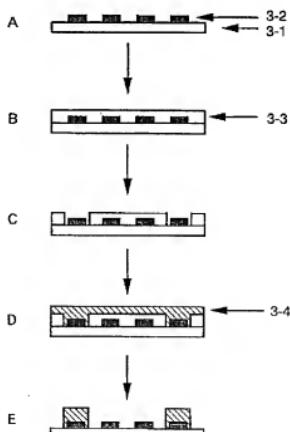
(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 金井 達之
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者 佐藤 佳晴
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74)代理人 弁理士 長谷川 嘉司

(54)【発明の名稱】 有機電界発光素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】有機電界発光素子を用いて、容易に多色化パネルを作成する。

【構成】基板上に設けられた、陽極と陰極の間に少なくとも有機発光層を有する有機電界発光素子であって、かつ基板上に発光色の異なる素子が設けられた有機電界発光素子を製造するに当たり、発光色を変化させた有機発光層を、ドライフィルムレジストを用いたリフトオフ法にて作製する有機電界発光素子の製造方法



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けられた、陽極と陰極の間に少なくとも有機発光層を有する有機電界発光素子であって、かつ基板上に発光色の異なる素子が設けられた有機電界発光素子を製造するに当たり、発光色を変化させた有機発光層を、ドライフィルムレジストを用いたリフトオフ法にて作製することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光（E L）素子としては、無機材料のI I - V I 族化合物半導体であるZ n S、C a S、S r S等に、発光中心であるM nや希土類元素（E u、C e、T b、S m等）をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したE L素子は、

- 1) 交流駆動が必要（50～1 0 0 0 H z）、
- 2) 駆動電圧が高い（～2 0 0 V）、
- 3) フルカラーラ化が困難（特に青色が問題）、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、という問題点を有している。

【0 0 0 3】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたE L素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア一注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発（A p p l . P h y s . Lett . , 5 1 卷、9 1 3 頁、1 9 8 7 年）により、従来のアントラゼン等の単結晶を用いたE L素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0 0 0 4】しかし、多色パネルを作製する場合、発光色の異なる素子をいかなる方法で配列させるかが大きな問題となる。多色パネルの製造方法としては、画素間に有機電界発光素子の膜厚を上回る厚みの壁を設け、発光物質を蒸着する際に、ソースと基板の角度をもたせることにより壁の陰を利用して蒸着し分ける方法（特開平5-2 5 8 8 5 9号公報）が報告されているが、均一に作製するためにソースの広がりを抑えねばならず、蒸着速度が遅くなることや、基板角度の調整を正確に行わなければならぬといったことが問題となる。以上のように有機電界発光素子の多色化という点において実用レベルに達していないのが現状である。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】これまでに開示されている有機電界発光素子の製造方法では、多色化パネルを作製することが困難であるという欠点があった。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記実状に鑑み、同一基板上に発光色の異なる有機電界発光素子を作製することを目的として観察検討を重ねた結果、基板上に陽極と陰極の間に少なくとも有機発光層を有する有機電界発光素子において、基板上に発光色の異なる素子を作製する際、色素をドープするなどにより発光色を変化させ、かつドライフィルムレジストを用いて有機発光層をリフトオフ法で作製することが好適であることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 7】すなわち、本発明の要旨は、基板上に設けられた、陽極と陰極の間に少なくとも有機発光層を有する有機電界発光素子であって、かつ基板上に発光色の異なる素子が設けられた有機電界発光素子を製造するに当たり、発光色を変化させた有機発光層を、ドライフィルムレジストを用いたリフトオフ法にて作製することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法、に存する。

【0 0 0 8】以下、本発明の有機電界発光素子について図面を参照しながら説明する。図1は本発明の3色発光の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3、3'、3''は有機正孔輸送層、4は有機電子輸送層、5は陰極を各々表す。

【0 0 0 9】基板1は本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属性箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられ、特にガラス板や、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。

【0 0 1 0】基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は有機発光層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物などの金属酸化物やヨウ化鋼、カーボンブラック、あるいは、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリビロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。これらの内で、特にインジウム及び／またはスズの酸化物からなる陽極が好ましい。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上となることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5～1 0 0 0 n m、好ましくは1 0 ～1 5 0 0 n m程度である。

【0 0 1 1】これらの陽極は、有機層を積層する前に、通常何等かの洗浄が行われる。例えば、市販の洗剤を用いた洗浄につぎ、脱イオン水、イソプロピルアルコール（以下、I P Aと略す）で超音波洗浄をし、最後にトルエン蒸気に曝したり（特開平4-2 3 3 1 9 5号公

報)、中性洗剤を使用した洗浄の後にアセトン、IPA 中で超音波洗浄を行い、最後に沸騰した IPA 中に浸し自然乾燥を行う (特開平5-299174号公報) 等の方法で洗浄できる。この他に、プラズマ処理 (特開平5-135877号公報)、紫外線/オゾン洗浄 (特開平6-88072号公報)、また陽極の表面を酸で処理をする (特開平4-14795号公報) 等の処理も可能である。

【0012】このように処理された基板の上有機発光層を積層する。以下、有機正孔輸送層と有機電子輸送層からなり、有機正孔輸送層が発光する場合を例にとって説明するが、本発明はこれに限られるものではない。また、電荷の注入、輸送が分離される場合は図2に示すような構成にすることも可能である。以下、この図2に従って説明する。陽極2の上には正孔注入層3a、3a'、3a" が設けられる。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点またはガラス転移温度が高く、融点としては300°C以上、ガラス転移温度としては100°C以上が要求される。さらに、イオン化ボテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。これらの材料としては、ポルフィリン誘導体 (特開昭-63-295695) やスター-ペースト型アミン (第54回応用物理学学会学術講演会予稿集、29 p-A C-15) などが用いられる。また正孔注入層がなくても十分な特性が得られる場合は、この層を一部、または全て省略することも可能である。3a、3a'、3a" は同一の物質であっても、異なる物質であっても構わない。

【0013】正孔注入層または、陽極の上には、正孔輸送層3b、3b'、3b" が形成される。正孔輸送層としては、正孔の移動度が大きく、さらには安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。このような正孔輸送材料としては、例えば、1、1-ビス(4-ジエーピートリアルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物 (特開昭59-19439号公報)、4、4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン (特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスター-ペースト構造を有する芳香族トリアミン (米国特許第4,923,774号)、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4、4'-ジアミン等の芳香族ジアミン (米国特許第4,764,625号)、α、α、α'、α'-テトラメチル-α、α'-ビス(4-ジエーピートリアルアミノフェニル)-p-キシリソ (特開平3-269084号公報)、分子全体と

して立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体 (特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミン基が複数個置換した化合物 (特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン (特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン (特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの (特開平4-304466号公報)、スター-ペースト型芳香族トリアミン (特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物 (特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの (特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物 (特開平5-239455号公報)、ビスジビリジルアミノビフェニル (特開平5-20634号公報)、N、N、N-トリフェニルアミン誘導体 (特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン (特開平5-290728号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体 (特開平6-45669号) に示される芳香族アミン系化合物、ヒドロゾン化合物 (特開平2-311591号公報)、シラザン化合物 (米国特許第4,950,950号公報)、シラナミン誘導体 (特開平6-49079号公報)、ホスマニン誘導体 (特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いるか、必要に応じて、各々、混合して用いてよい。

【0014】上記の化合物以外に、正孔輸送性の高分子であるポリビニカルバゾールやポリシリラン (App. I. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリホスマニン (特開平5-310949号公報)、ポリアミド (特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン (特開平5-205377)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子 (特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子 (Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年) 等の高分子材料が挙げられる。

【0015】また発光色を変えるために、通常、ドーパントを用いるが、該ドーパントとしては、シンチレーション用色素、色素レーザー用色素等のような蛍光収率の高い色素が用いられる。例えば、メロシアン系色素、クマリン系色素、アザクマリン系色素、キサンチン系色素、ローダミン系色素、オキサゾール系色素、ベンゾオキサゾール系色素、オキサジアゾール系色素、フラン系色素、ベンゾフラン系色素、オリゴフェニレン系色素、シアニン系色素、アクリジン系色素、アジン系色素、キノノン系色素、アザキノノン系色素、ピラゾリン系色素

素、フタルイミド系色素、ナフタルイミド系色素、ブテリジン系色素、縮合多環色素、顔料系蛍光色素、錯体系色素を挙げることができる。具体的に一例を挙げると、赤色色素としては、フェノキサゾン9、フェノキサゾン660、DCM1、Eu(t_tf_a)₃等の通称で知られている色素群を挙げることができ、緑色色素としては、キナクリドン、クマリン7、クマリン540、クマリン153、フルオレッセン27、ローダミン110、ローダミンB等の通称で知られている色素群を挙げることができ、青色色素としては、b i s-MSB、クマリン4、クマリン120、クマリン2、クマリン466、クマリン102、POPOP、クマリン339、クマリン1、クマリン138等の通称で知られている色素群を挙げができる。ドーペントの濃度は通常10%～20重量%である。

【0016】上記の有機正孔輸送材料およびドーペントは塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極または正孔注入層上に積層することにより正孔輸送層を形成する。塗布の場合、有機正孔輸送化合物を1種または2種以上と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調製し、スピンドルコートなどの方法により陽極、または正孔注入層上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネット、ポリアリレート、ポリエスチル等が挙げられる。バインダー樹脂は塗膜が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。また正孔注入層が存在する場合は使用する溶媒が正孔注入層の表面粗度を低下させないよう溶媒の適切な選択が必要である。

【0017】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで10⁻⁴Torr程度(10⁻⁴Pa程度)

にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を

蒸発させ、ルツボと向い合って置かれた基板上に層を形成する。

【0018】以上のようにして正孔輸送層を形成せざる際に、ドライフィルムレジストを用いたリフトオフ法によりバーニングを行なう。ドライフィルムレジストは、光などの放射線が照射されたところの性質を変化させ、バーニングできる性質を持つフィルム状のレジストであり、溶剤を必要としないという特徴がある。ドライフィルムレジストは一般に、高分子結合剤、付加重合性不飽和化合物、光重合開始剤を必須成分として含有している。高分子結合剤は、レジストにフィルム性を与える成分であり、アクリル系コポリマー等が用いられる。高分子結合剤は、通常、アルカリ現像性を持たせるために、アクリル酸、メタクリル酸、イソシアニ酸等のカルボキシル基含有モノマーを共重合させている。他の共重合成分としては、アクリル酸アルキルエスチル、メタクリ

ル酸アルキルエスチル等の種々の一官能性ビニル化合物が挙げられる。付加重合性化合物は、光等の放射線照射により重合する化合物であり、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオールの(メタ)アクリル酸エステル類、メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、ジ(2-メタクリロキシエチル)-2、4-トリエンジウレタン等のウレタン基を含有する化合物、ビスフェノールA-エビコロヒドリーンエビコキシ樹脂プレポリマーと(メタ)アクリル酸との反応生成物等のビスフェノールAから変性誘導された(メタ)アクリル酸エステル類を例示できる。光重合開始剤は、光等の放射線の吸収により活性ラジカルを発生させる成分であり、大きく分類して分子内開裂型と電荷移動錯体型がある。分子内開裂型は、光エネルギーにより分子内に開裂が起こりラジカルが発生するものであり、1-フェニル-1、2-ブロベンジオノ-6-ベンゾイルオキシムや2、2-ジエトキシアセトフェノン等が例示できる。電荷移動錯体型は、電子供与体と電子受容体が励起状態で錯体を形成し、最終的に水素の引抜き反応によりラジカルが生成するもので、電子供与体としては、4、4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(DEABP)、ジメチルアミノ安息香酸アルキルエスチル、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン類が例示でき、電子受容体としては、ベンゾフェノン(BP)、チオキサントン等が例示できる。電子供与体と電子受容体との代表的な組合せとしてはDEABPとBPとの組が挙げられる。このようなドライフィルムレジストは、商品名リストン4720、リストン4713(デュポン社製)、オーディルAP-938、オーディルAF-725(東京応化工業社製)、日合ALPHOW 1050(日本合成化学工業社製)等で市販されている。

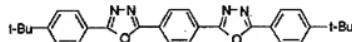
【0019】以下、図3を参照しながら正孔輸送層3b、3b'、3b"の作製方法を説明する。まず、基板(3-1)上に陽極(3-2)をストライプ状にペーティングする(A図)。その上に、ドライフィルムレジスト(3-3)をラミネートし(B図)、所望のパターンを露光し現像を行う(C図)。この上に第一正孔輸送層(3-4)を積層する(D図)。その後ドライフィルムレジストを剥離して第一正孔輸送層3bを形成する(E図)。次に必要に応じて保護層を蒸着する。この保護層は、正孔輸送層とドライフィルムレジストが密着し、剥離の時に正孔輸送層が基板から剥離しないよう保護する目的に使用する層であり、ドライフィルムレジストの剥離液に浸漬した時に溶解しやすいものが好ましい。保護層の材料としては、例えば、8-ヒドロキシノリノンの金属錯体、オキサジアゾールの金属錯体等を挙げができる。これに続いてドライフィルムレジストを再度ラミネートし、同様の工程を経て第二正孔輸送層3b'、第三正孔輸送層3b"を形成する。発光色が2色

のものを作製する場合は、第二正孔輸送層まで形成すれば良く、また4色以上の場合は、発光色の数に応じた数の正孔輸送層を形成する。

【0020】正孔輸送層3b、3b'、3b''の上には電子輸送層4が設けられる(図2参照)。電子輸送層4は、電界を与えられた陰極間ににおいて陰極5からの電子を効率よく正孔輸送層3b、3b'、3b''の方向に輸送することができる化合物により形成される。

【0021】有機電子輸送化合物としては、陰極5からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性にすぐれトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0022】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物(特開昭57-151781号公報)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、シクロヘンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ペリノン誘導体(特開平2-89676号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報)、ビスチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報、同3-791号公報)、クマリン化合物(特開



【0027】などのオキサジアゾール誘導体(A p p 1. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年)やそれらをポリメチルメタクリレート等の樹脂に分散した系(A pp 1. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、または、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層4bの膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0028】また電子輸送層4bと陰極5との間に界面層4cを設けることも可能である(図5参照)。界面層の役割としては、有機発光層との親和性があると同時に陰極との密着性がよく、かつ、化学的に安定で陰極形成時及び/または形成後の有機発光層と陰極の反応を抑制する効果を有することが挙げられる。また、均一な薄膜形状を与えることも陰極との密着性の点で重要である。このような役割を果たす材料として、芳香族アミン化合物(特開平5-048075号公報)、フェニルカルバゾール骨格を有する化合物(特開平6-199562号)、ポリビニルカルバゾール誘導体(特開平6-20

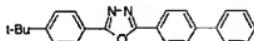
平2-191694号公報、同3-792号公報)、希土類錯体(特開平1-256584号公報)、ジスチリルビラジン誘導体(特開平2-252793号公報)、p-フェニレン化合物(特開平3-3183号公報)、チアジアゾロビリジン誘導体(特開平3-3792号公報)、ピロロビリジン誘導体(特開平3-37293号公報)、ナフチリジン誘導体(特開平3-203982号公報)などが挙げられる。

【0023】これらの化合物を用いた電子輸送層4は、主に電子を輸送する役割を果たすが、場合によっては発光をもたらす役割を同時に果たすことができる。電子輸送層4も正孔輸送層3bと同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0024】有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、図4に示すように電子輸送層4aの上にさらに他の電子輸送層4bを積層することもできる。この電子輸送層4bに用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きくなることが要求される。この様な電子輸送材料としては、

【0025】

【化1】



【0026】

【化2】

0942号)等が挙げられる。

【0029】また電子輸送層4bを含まず、界面層4cを含む構造も可能であり、この場合に使用される材料は、前述の物質が挙げられる。上記に示した界面層を形成する場合、これらの化合物を混合して用いてよい。また界面層の膜の安定性を向上させる目的で他の蛍光色素、発光材料等を混合しても構わない。これらの混合する材料としては、例えば、芳香族アミンからなる化合物、クマリン誘導体等のレーザー用色素、ペリレン、ルブレン等の多環芳香族色素、キナクリドン等の有機顔料、8-ヒドロキシキノリン金属錯体等が挙げられる。

【0030】電子輸送層又は界面層の上には、陰極5が設けられる。陰極は、前述の電子輸送層、界面層への電子の注入が容易であり、安定な膜を形成することが要求される。このため通常、低仕事関数の金属が使用され、通常、仕事関数が4eV以下の金属が適用される。好ましい金属としては、ペリリウム、マグネシウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ガリウム、インジウム等が挙げられ、特に好ましくはマグネシウム、カルシウム、スカンジウム、インジウムが挙げられる。しかし低仕事関数の陰極を单独で用いると、酸化され易

く、容易に劣化することから、通常、これらに第二金属として仕事電極が4 eV以上の元素を含ませる。第二金属としては通常、アルミニウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、グルマニウム、セレン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、錫、アンチモン、テルル、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、鉛、ビスマス等が挙げられ、好ましくは、アルミニウム、銅、銀、金、錫、鉛、ビスマス、テルル、アンチモンが挙げられる。またこの陰極の上にさらに金属を積層し陰極の安定化を計ることも可能である。また陰極と界面層との組合せ特に好ましいものとして、フェニルカルバゾールを含有する界面層と銀、または銀を主体とする陰極等を挙げることができる（特開平6-19956号公報、特開平6-220343号公報）。

【0031】陰極5の膜厚は通常、陽極2と同様である。また、図1には示していないが、陰極5の上にさらに基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、陽極2と陰極5の少なくとも一方は透明性の良いことが電界発光素子としては必要である。このことから、陽極2と陰極5の一方は、1.0～5.0 nmの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【0032】また、上記の説明では、有機正孔輸送層で発光し、かつ、有機正孔輸送層に色素をドープして発光色を変化させる方法について説明したが、本発明はこれに限定されず、例えば、正孔輸送層で発光させ、電子輸送層に色素をドープして色調を変化させる方法や、正孔輸送層の構成材料を変化させて発光色を変化させる方法

などでもよい。ただし、発光層の材料を変えて発光色を変化させる場合には、色ごとに輝度が異なる可能性があるので、色素をドープして発光色を変化させる方がより好ましい。また、電子輸送層で色を変化させる場合には、電子輸送層をドライフィルムレジストを用いたリフトオフ法で作成する。

【0033】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

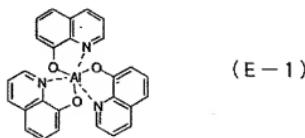
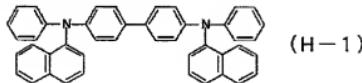
実施例1

有機電界発光素子を以下的方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・ズズ酸化物（ITO）透明導電膜を1.2 nm堆積したものを、アセトン、イソプロピルアルコールで10分間超音波洗浄し、その後、乾燥窒素を吹き付けて乾燥させ、UV/Oゾン洗浄を行った。

【0034】その後、ドライフィルムフォトレジスト（デュポン社製：商品名「リストン」）をラミネートし、マスクを通して紫外線で露光した。この時の露光量は1.00 mJ/cm²であった。これを、濃度3%の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液中で1分間現像後、脱塩水中でリンスし、乾燥窒素を注意深く吹き付け、乾燥させた。これを真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空中が1×10⁻⁴ Torr以下になるまで油圧散ポンプを用いて排気した。この基板に有機正孔輸送層材料として芳香族アミン化合物（H-1）

【0035】

【化3】



【0036】をセラミックるつぼに入れ、るつぼの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、180～230°Cの範囲で制御した。蒸着時の真空中度は1.4×10⁻⁴ Torrで、蒸着時間2分30秒で膜厚6.0 nmの有機正孔輸送層3を得た。

【0037】これを取り出し、濃度20%のTMAH水溶液中でレジストの剥離を行い、リフトオフにより、パターンを形成した。剥離後、脱塩水中でリンス後、注意深く乾燥窒素を吹き付け乾燥させた。これを真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空中が1×10⁻⁴ Torr以下になるまで油圧散ポンプを用いて排気した。この基板に保護層として以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシノリン錯体A1 (C₉H₈NO)₃ (E-1)

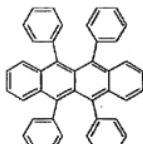
【0038】
【化4】

【0039】をセラミックるつぼに入れ、るつぼの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、350～380°Cの範囲で制御した。蒸着時の真空中度5×10⁻⁴ Torr、蒸着時間1分30秒で膜厚7.5 nmの保護層を得た。この基板を蒸着装置から取り出し、さらに再度ドライフィルムレジストをラミネートし、所望のパターンを露光し、上述の様にして現像、リンス、乾燥を行った。この基板を再度真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空中度が1×10⁻⁴ Torr以下になるまで油圧散ポンプを用いて排気した。

【0040】この基板に有機正孔輸送層材料としてH-1をセラミックるつばに入れて蒸着を行った。この時、発光色を変える目的で以下の構造式に示すルブレン

【0041】

【化5】



【0042】をドーパントとして別のるつばに入れ共蒸着法で蒸着を行った。この時のるつばの温度はそれぞれ $210^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ に制御した。蒸着時の真空度は 6×10^{-4} Torrで、蒸着時間1分で膜厚は60 nm、ドーピング濃度10%の有機正孔輸送層3'を得た。

【0043】これを再度取り出し、濃度20%のTMA-H水溶液を用いて、前述のように剥離、リンス、乾燥を行った。この基板を再度真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 1×10^{-4} Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。これに有機電子輸送層4の材料として、E-1を上記有機正孔輸送層3'の上に蒸着を行なった。この時のるつばの温度は $320^{\circ}\text{C} \sim 340^{\circ}\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 3×10^{-4} Torr、蒸着時間は2分、膜厚は75 nmであった。この有機電子輸送層4は、有機正孔輸送層3の領域（色素ルブレンをドープしていない領域）においては発光層と電子輸送層としての役割を果たし、有機正孔輸送層3'の領域（色素ルブレンをドープした領域）においては電子輸送層の役割のみを果たす。

【0044】最後に陰極として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時に蒸着法によって膜厚150 nmで蒸着した。蒸着はモリブデンポートを用いて、真空度 7×10^{-4} Torr、蒸着時間2分で、光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:1、2であった。

【0045】この様にして作製した有機電界発光素子の内、正孔輸送層3の領域に該当する部分のITO電極

（陽極）にプラス、マグネシウム・銀合金電極（陰極）にマイナスの直流電圧を印加して測定した。1.3 V印加時に $2.29 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度が得られ、その時の輝度は $51 \text{ c d}/\text{m}^2$ であり、発光色は緑であった。同様にして正孔輸送層3'の領域に該当する部分のITO電極にプラス、マグネシウム・銀合金電極にマイナスの直流電圧を印加して測定した。2.2 V印加時に $1.89 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度が得られ、その時の輝度は $128 \text{ c d}/\text{m}^2$ であり、発光色は黄色であった。

【0046】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子の製造方法によれば、マルチカラーの表示装置を簡便に作製することができる。従って、本発明の有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOACONピュータ用や壁掛けテレビ）の分野や、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】本発明のリフトオフ工程の例を示した模式図。

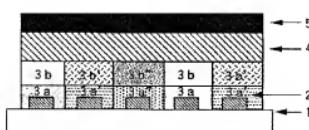
【図4】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図5】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

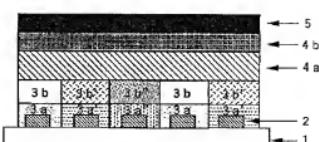
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3、3'、3'' 正孔輸送層
- 3a、3a'、3a'' 正孔注入層
- 3b、3b'、3b'' 正孔輸送層
- 4a 電子輸送層
- 4b 4aとは異なる化合物で構成される電子輸送層
- 4c 界面層
- 5 陰極
- 3-1 基板
- 3-2 陽極
- 3-3 フィルムレジスト
- 3-4 正孔輸送層

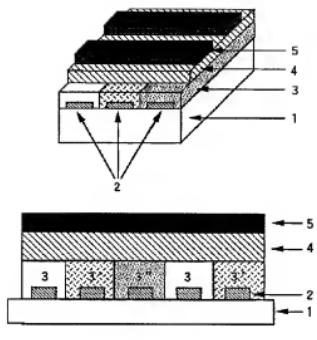
【図2】



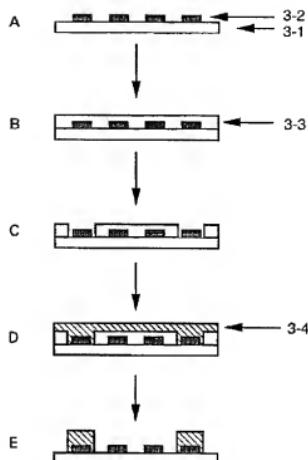
【図4】



【図1】



【図3】



【図5】

